

⑤ Int. Cl. ⑥日本分類
C 07 c 16 B 422
B 01 j 13(9) G 11
C 07 d 16 E 311

日本国特許庁

⑦特許出願公告

昭47-40770

⑧特許公報

⑨公告 昭和47年(1972)10月 16日

発明の数 1

(全3頁)

1

⑩ r-ブチロラクトンの水素還元法

⑪特 願 昭44-26591
⑫出 願 昭44(1969)4月8日
⑬発明者 黒川実雄
大宮市吉野町2の39
同 荒木芳郎
東京都杉並区永福町393
同 江刺靖喜
浦和市上木崎2の7の34
⑭出願人 大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3の35の58
同 財團法人大日本インキ理化学研究所
浦和市上木崎2の7の8

発明の詳細な説明

本発明は、液相加圧下において銅クロムレニウム酸化物、銅クロムニツケル酸化物、銅クロムコバルト酸化物または銅クロム鉄酸化物を触媒として使用するr-ブチロラクトンの水素還元法に関するものである。

本発明者等は、4-ブタンジオールおよびテトラヒドロフランの製造を目的として種々研究した結果、無水マレイン酸、フマール酸、無水コハク酸およびそのエステル類から容易に誘導されるようになつたr-ブチロラクトンを上記触媒を使用して水素還元する際、種々の条件殊に反応温度を選定することにより、上記目的を達成し得ることを知見した。

即ち、上記銅クロム金属酸化物の粉末触媒またはこれを不活性担体に担持させて成る触媒をr-ブチロラクトンに懸濁し、水素初圧 50 kg/cm^2 以上好ましくは $100\sim300\text{ kg/cm}^2$ の条件下において、 $150\sim300^\circ\text{C}$ 殊に、 $200\sim250^\circ\text{C}$ でr-ブチロラクトンの水素還元を行うと90%以上の高収率で1・4-ブタンジオールの製造が

2

可能となり、また反応温度を 250°C より 300°C に近付けるにつれてテトラヒドロフランが生成し、20~30%にも達することが明らかとなつた。尚、該温度を 300°C 以下にするとブタノールが生成し始め、目的とする1・4-ブタンジオールおよびテトラヒドロフランの量が減少する。触媒として使用する上記銅クロム金属酸化物は、例えばジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティ1931年2012頁および1932年1138頁に記載されている方法により製造されるが、該触媒は水素化能力が強く、寿命が著しく長いのに対し、銅クロム酸化物触媒(以下二成分触媒と称す)は水素化能力が弱く、反応中に活性が著しく低下して茶褐色を呈する様になり、寿命が短い(比較例1参照)。また、r-ブチロラクトンを水素添加する際、殊に温度条件を選定することにより、本発明においては例えば実施例4に示す如く1・4-ブタンジオールの他に工業的に有用なテトラヒドロフランを同時に製造し得るが、二成分触媒を使用し同一条件下にr-ブチロラクトンを水素添加するとブタノール等の分解物が副生する。この結果更に水が生成し、水が触媒となつて、目的とする1・4-ブタンジオールおよびテトラヒドロフランの収率を急速に減じ、工業的に大きな不利益を被ることになる(比較例2参照)。この様に本発明に係る触媒は二成分触媒に比較して種々の利点を有している。

本発明方法により製造される1・4-ブタンジオールはr-ブチロラクトンおよびテトラヒドロフランから蒸留により容易に分離することができ、ブタンジオールを水素添加して製造される1・4-ブタンジオールに比べ、その品質も優れていることが判明した。

次に実施例および比較例により本発明を説明する。

実施例 1

1 ℥堅型電磁攪拌式オートクレーブ(攪拌数

100～500回/分)にアーブチロラクトン200gおよび銅クロムコバルト酸化物10gを入れ、水素初圧20.0kg/cm³、反応温度225℃で2時間水素と接触させた後、触媒および水を除き208gの生成物を得た。その組成はガスクロマトグラフ分析の結果1・4-アーブタンジオール93.2%、テトラヒドロフラン0.1%、アーブチロラクトン6.7%であった。

実施例 2

実施例1において使用した触媒を銅クロムニッケル酸化物として同様に反応、処理し、207gの生成物を得た。その組成は1・4-アーブタンジオール92.3%、テトラヒドロフラン0.7%、アーブチロラクトン7.0%であった。

実施例 3

実施例1において使用した触媒を銅クロム鉄酸化物として同様に反応、処理し、203gの生成物を得た。

得た。その組成は1・4-アーブタンジオール92.5%、テトラヒドロフラン0.3%、アーブチロラクトン7.2%であった。

実施例 4

実施例1と同様のオートクレーブにアーブチロラクトン200gおよび銅クロムレニウム酸化物20gを入れ、水素初圧13.8kg/cm³、反応温度250℃で2時間水素と接触させた後、実施例1と同様に処理し、250gの生成物を得た。その組成は1・4-アーブタンジオール78.5%、テトラヒドロフラン6.5%、アーブチロラクトン15.0%であった。

比較例 1

触媒寿命に関する比較試験の一例として、本発明における触媒と二成分触媒とを実施例1の反流条件下にそれぞれ繰り返し使用した場合の生成物組成変化の相違を掲げる。

第 1 表

| 使用回数 | 触媒g数 | 銅クロムコバルト酸化物 | | | 銅クロムニッケル酸化物 | | | |
|---------------|-----------|---------------|---------------|-----------|---------------------|---------------|-----------|-----------------|
| | | 1・4-アーブタンジオール | アーブチロラクトン | テトラヒドロフラン | 1・4-アーブタンジオール | アーブチロラクトン | テトラヒドロフラン | |
| 1 | 10 | 93.2 | 6.7 | 0.1 | 92.3 | 7.0 | 0.7 | |
| 2 | 9 | 92.6 | 7.3 | 0.1 | 91.5 | 7.8 | 0.7 | |
| 3 | 8 | 92.0 | 7.9 | 0.1 | 91.0 | 8.3 | 0.7 | |
| 4 | 7.5 | 91.9 | 8.0 | 0.1 | 90.4 | 9.0 | 0.6 | |
| 5 | 7 | 90.9 | 9.0 | 0.1 | 89.2 | 10.2 | 0.6 | |
| 6 | 6.5 | 89.5 | 10.4 | 0.1 | 88.2 | 11.3 | 0.5 | |
| 銅クロム鉄酸化物 | | 銅クロムレニウム酸化物 | | | 二成分触媒 | | | |
| 1・4-アーブタンジオール | アーブチロラクトン | テトラヒドロフラン | 1・4-アーブタンジオール | アーブチロラクトン | 主としてテトラヒドロフランを含む分解物 | 1・4-アーブタンジオール | アーブチロラクトン | テトラヒドロフランを含む分解物 |
| 92.5 | 7.2 | 0.3 | 91.5 | 6.2 | 2.3 | | | |
| 91.4 | 8.3 | 0.3 | 90.8 | 6.7 | 2.5 | 90.1 | 6.7 | 3.2 |
| 90.6 | 9.0 | 0.4 | 90.3 | 6.3 | 3.4 | 90.9 | 5.9 | 3.2 |
| 89.6 | 10.0 | 0.4 | 90.0 | 6.8 | 3.2 | 89.9 | 6.7 | 3.4 |
| 89.0 | 10.5 | 0.5 | 89.5 | 6.8 | 3.7 | 87.2 | 8.3 | 4.5 |
| 88.0 | 11.5 | 0.5 | 88.4 | 8.1 | 3.5 | 79.5 | 16.1 | 4.4 |

比較例 2

銅クロムレニウム酸化物触媒と二成分触媒とを

使用し、それぞれ実施例4と同様にアーブチロラクトンを水素添加したときの生成物組成を掲げる。

5

第 2 表

| | 銅クロムレニウム酸化物 | N-203 |
|------------|-------------|-------|
| 1・4-ブタジオール | 78.5 | 71.3 |
| テトラヒドロフラン | 6.5 | 8.7 |
| ブタノール | — | 5.8 |
| アーブチロラクトン | 15.0 | 14.2 |

6

特許請求の範囲

1 液相加圧下において銅クロムレニウム酸化物、銅クロムニンケル酸化物、銅クロムコバルト酸化物または銅クロム鉄酸化物を触媒として使用することを特徴とするアーブチロラクトンの水素還元法。

引用文献

10 特 公 昭44-5366